

# 文冠果壳纤维/高密度聚乙烯复合材料的力学性能

王洪宇<sup>1,2</sup>, 隋国鑫<sup>1</sup>

1. 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016

2. 中国科学院大学, 北京 100049

**摘要** 为了充分拓展文冠果壳在复合材料领域的应用, 优化其复合材料的制备工艺, 探索力学性能随纤维质量分数的变化规律, 采用未处理的纤维作为对比, 将文冠果壳纤维表面进行碱、硅烷偶联剂及碱-硅烷偶联剂处理。采用双螺杆挤出机熔融共混与注塑成型的方法, 制备文冠果壳纤维/高密度聚乙烯复合材料。考察了制备工艺、纤维质量分数对复合材料拉伸强度、断裂伸长率、弹性模量和冲击强度的影响。研究表明, 经过二次双螺杆熔融共混, 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率提高。随着纤维质量分数的增加, 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率降低, 弹性模量增加, 冲击强度呈波浪状变化。复合材料断面上纤维断裂机制和剥落机制并存。

**关键词** 文冠果; 高密度聚乙烯; 复合材料; 力学性能

**中图分类号** TQ327.8

**文献标志码** A

**doi** 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.09.002

## Mechanical Properties of *Xanthoceras Sorbifolia* Husk Fibers/High Density Polyethylene Composites

WANG Hongyu<sup>1,2</sup>, SUI Guoxin<sup>1</sup>

1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract** The paper exploits the use of the *Xanthoceras sorbifolia* husk as the filler of the composite materials, optimizes the process of the composite preparation, and explores the trend of the mechanical properties changing with the filler content. The surfaces of the *Xanthoceras sorbifolia* husk fibers are treated with alkali, silane coupling agent and the alkali treatment, followed by that of the silane coupling agent. The *Xanthoceras Sorbifolia* Husk Fibers/ High Density Polyethylene composites are prepared via the twin screw extrusion and the injection molding. The influence of processing methods and fiber contents on the mechanical properties, such as the tensile strength, the elongation at break, the elastic modulus and the impact strength, of the composites are investigated. The tensile strength and the elongation at break are found to increase for the composites extruded twice. The tensile strength and the elongation at break are decreased, the elastic modulus is increased, and the impact strength is changed in a wavy form with the increasing fiber contents. The fiber fracture mechanism and the spall-off mechanism are observed coexisting on the fracture surface of the composites.

**Keywords** *Xanthoceras sorbifolia*; high density polyethylene; composites; mechanical properties

植物纤维填充聚合物基复合材料制品的外观木质感强, 尺寸稳定性、刚性和机械加工性均比热塑性塑料制品优良, 耐久性和耐候性比木材好, 因而植物纤维填充热塑性塑料技术逐渐成为热门课题<sup>[1]</sup>。近年来, 随着国内外生物柴油产业

的发展, 原料油不足问题日益突出, 文冠果用来生产生物柴油的作用也越来越受到重视。文冠果壳在植物纤维填充复合材料领域的开发应用, 可以拓展文冠果的应用范围, 提高其经济附加值, 降低以文冠果为原料的生物柴油的成本, 促

收稿日期: 2013-12-13; 修回日期: 2013-12-30

作者简介: 王洪宇, 硕士研究生, 研究方向为天然纤维复合材料, 电子信箱: hywang10s@imr.ac.cn; 隋国鑫(通信作者), 研究员, 研究方向为聚合物复合材料、纳米复合材料, 电子信箱: gxsui@imr.ac.cn

引用格式: 王洪宇, 隋国鑫. 文冠果壳纤维/高密度聚乙烯复合材料的力学性能[J]. 科技导报, 2014, 32(9): 21-25.

进新能源的发展。

影响植物纤维复合材料机械性能的因素很多,例如纤维含量<sup>[2]</sup>、界面强度<sup>[3]</sup>和加工制备工艺<sup>[4, 5]</sup>等。现阶段制备天然纤维/聚合物复合材料多采用熔融加工工艺,使用开炼机、密炼机、单螺杆及双螺杆挤出机等。其中熔融挤出工艺操作连续、密闭、生产效率高、适用范围广,而双螺杆挤出机更有混炼效果好、物料在料筒内停留时间短和挤出量大、能量消耗少等优点,因此采用双螺杆挤出机对基体和纤维进行共混,采用注塑成型制备复合材料<sup>[6]</sup>。适当的加工制备工艺可以有效改善植物纤维在基体中的分散均匀性。为了得到性能优良、符合要求的植物纤维复合材料,需要解决植物纤维与树脂基体之间的相容性<sup>[7]</sup>及复合材料加工制备参数<sup>[8]</sup>的问题。

## 1 材料及方法

### 1.1 实验材料

高密度聚乙烯(HDPE):辽宁华锦通达化工股份有限公司,型号T60-800。

文冠果壳纤维:中国科学院沈阳生态应用研究所,16~32目。

硅烷偶联剂:KH550( $\gamma$ -氯丙基三乙氧基硅烷),上海耀华化工厂。

### 1.2 文冠果壳纤维的预处理

#### 1.2.1 碱处理

文冠果壳纤维预先采用智能型DHG9240电热恒温鼓风干燥箱,在80℃条件下烘干48 h,然后在室温下用质量分数为5%的NaOH溶液中浸泡60 min,溶液与纤维质量比为20:1,将浸泡后的纤维反复水洗,并用1%醋酸调至pH=7,最后把纤维放在干燥箱中80℃条件下烘至恒重。

#### 1.2.2 硅烷偶联剂处理

称取纤维质量3%的KH550硅烷偶联剂配制去离子水溶液,并用醋酸将其pH调至3.5~4.5,静置5~10 min,将纤维浸泡在该溶液中30 min,浸泡后的纤维在65℃烘干12 h,将纤维水洗至pH=7,最后把纤维放在烘箱中80℃条件下烘至恒重。

#### 1.2.3 碱-硅烷偶联剂处理

采用上述的碱处理工艺对纤维进行处理后,再进行硅烷偶联剂处理。

### 1.3 文冠果壳纤维/高密度聚乙烯复合材料的制备

文冠果壳纤维/HDPE复合材料利用TSE-20同向双螺杆挤出机,分别采用一次双螺杆挤出机混料和二次双螺杆挤出机混料。双螺杆混料各阶段温度为125℃—125℃—135℃—145℃—155℃—155℃—155℃,机头温度155℃,双螺杆转速150 r/min。将经过一次双螺杆和二次双螺杆混料后的材料制粒,在65℃下烘至恒重,采用FT-200立式注塑机以注塑成型方式制备力学实验所需的试样,注塑温度为140℃,模温为25℃。

### 1.4 力学性能测试

#### 1.4.1 拉伸性能测试

复合材料的拉伸性能使用WSM-20KN万能试验机按照

GB/T 1040—2008进行测试,测试温度为室温,拉伸速度为5 mm/min,引伸计标距为20 mm。传感器最大负荷2 kN。拉伸样条为哑铃形,平行段部分尺寸为30 mm×5 mm×4 mm,拉伸强度、拉伸模量和断裂伸长率的数据由试验机所备计算机处理后自动给出。

#### 1.4.2 冲击性能测试

复合材料的缺口冲击强度使用JJ-20型记忆式冲击试验机按照GB/T 1043—2008标准进行测试,缺口样条尺寸为80 mm×12.4 mm×4 mm,缺口深度0.8 mm,摆锤能量为2 J,冲击强度数据由试验机所配备的计算机处理后自动给出。

以上每组力学性能测试样品至少取5个样条,将相关力学数据取算数平均值得到最后的结果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 二次双螺杆混料对复合材料拉伸性能的影响

从表1可以看出,二次双螺杆混料对于HDPE的拉伸性能没有影响。添加质量分数为20%未处理的文冠果壳纤维后,二次双螺杆混料后的复合材料的拉伸强度比一次双螺杆混料制备的复合材料增加了9.2%。由于复合材料制备的其他条件相同,显然拉伸性能的提高与二次双螺杆混料紧密相关。

与一次双螺杆混料相比,经过二次混料以后,碱处理文冠果壳纤维/HDPE复合材料的拉伸强度增加8.7%;硅烷偶联剂处理的文冠果壳纤维/HDPE复合材料的拉伸强度增加14.7%;碱-硅烷偶联剂处理的文冠果壳纤维/HDPE复合材料的拉伸强度增加11.9%。经过不同表面处理的纤维填充HDPE复合材料经过二次双螺杆混料以后,均不同程度地高于一次双螺杆制备的复合材料的拉伸强度。二次双螺杆混料对复合材料的影响主要有两个方面:纤维在基体中的分布状态得到了改善;纤维在更长的热历史后,纤维的极性进一步降低,提高了纤维与基体之间的界面相容性。

硅烷偶联剂处理的纤维填充HDPE复合材料在经过二次双螺杆混料后,其拉伸性能的提高程度高于碱处理的纤维/HDPE复合材料的拉伸性能。碱处理的纤维极性已经下降到一定程度,其与基体之间的界面结合机制主要是物理啮合机制,在经过二次双螺杆混料后,纤维的极性没有明显变化。硅烷偶联剂的界面改善属于化学方面的改善,硅烷偶联剂水解后的羟基与纤维表面的羟基键合,降低纤维表面极性的同时,形成具有一定强度的化学键;硅烷偶联剂另一端的基团可以与高分子基体之间发生键合,增加纤维与基体之间的相容性。经过二次双螺杆混料后,纤维在经过更长的热历史后,极性进一步降低,复合材料的界面相容性进一步改善,进而其拉伸性能提高。所以碱处理的纤维和硅烷偶联剂处理的纤维,经过二次双螺杆后,在基体中分布均匀性改善所引起的拉伸性能的提高程度就不相同。

### 2.2 二次双螺杆混料对复合材料冲击性能的影响

从表1可以看出,经过二次双螺杆混料以后,未处理的文冠果壳纤维/HDPE复合材料的冲击性能比一次双螺杆混料

表1 一次和二次双螺杆挤出的质量分数为20%的文冠果果壳纤维/HDPE复合材料的机械性能

Table 1 The mechanical properties of 20% XSHF/HDPE composites by twin screw extruder once and twice

材料	拉伸强度/MPa		冲击强度/(kJ·m <sup>-2</sup> )		弹性模量/MPa		断裂伸长率/%	
	一次	二次	一次	二次	一次	二次	一次	二次
HDPE	25.0	24.6	7.7	6.2				
未处理	19.9	21.7	5.6	4.9	1780	1569	10.2	10.2
碱处理	20.5	22.3	6.4	5.2	1645	1577	11.4	13.0
硅烷处理	20.4	23.4	5.4	5.2	1607	1529	8.4	13.4
碱-硅烷处理	20.1	22.5	5.7	5.3	1563	1535	6.6	15.8

制备的果壳纤维复合材料降低了12.5%；碱处理的文冠果壳纤维/HDPE复合材料的冲击强度比一次双螺杆混料制备的纤维复合材料降低18.8%。硅烷偶联剂处理以及碱-硅烷偶联剂处理的文冠果果壳纤维复合材料的冲击性能为5.2 kJ/m<sup>2</sup>，与一次双螺杆混料制备的纤维复合材料的冲击强度相比相差并不多。

冲击性能与纤维在基体中抑制断裂的能力有紧密关系，经过二次双螺杆混料后，纤维的尺寸有一定程度的下降，这就使纤维对断裂的抑制作用降低，从而导致复合材料冲击性能的降低。

复合材料的冲击性能与纤维和基体之间的界面结合状态的关系十分密切，与纤维的分布状况关系不大。这是因为，冲击载荷作用的时间较短，在其作用的过程中，由于纤维分布所引起的诸如应力集中等负面影响不能起主要作用，而界面的结合状态的好坏，直接决定了复合材料断裂时抑制断裂或者是抑制变形所消耗的能量。一方面，硅烷偶联剂在界面形成网络状化学键结构；另一方面，经过二次双螺杆以后，硅烷偶联剂处理的纤维多经过一次热历史后极性降低。这两方面的作用使纤维与基体之间的界面结合状态得到改善，在一定程度上缓解了由于纤维尺寸降低导致的冲击性能下降。

### 2.3 二次双螺杆混料对复合材料弹性模量和断裂伸长率的影响

与一次双螺杆混料制备的复合材料相比，经过二次双螺杆混料以后，未处理的纤维/HDPE复合材料的弹性模量降低11.9%。碱处理复合材料的弹性模量降低4.1%。硅烷偶联剂处理复合材料的弹性模量降低了4.9%，碱-硅烷偶联剂处理复合材料的弹性模量没有明显变化(仅下降1.8%)。经过二次双螺杆混料以后，纤维的长度变短，同时一些纤维束在二次混料过程中进一步分散成直径更小的纤维束，导致纤维的直径降低，复合材料的弹性模量降低。由于碱处理后的纤维尺寸已经降低，所以经过二次混料以后，纤维直径的下降程度有限，所以相应的复合材料的弹性模量的下降程度也不显著，而经过硅烷偶联剂及其与碱的双重处理的纤维，由于其包覆在纤维表面，使得纤维极性下降、界面相容性提高，所以经过二次混料，纤维的直径尺寸的变化小于未处理的纤维，所以其弹性模量的下降也比较低。

从表1的数据中还可以看出，经过处理的纤维，在经过二

次双螺杆混料之后，其HDPE复合材料的断裂伸长率均得到不同程度的提高。这是由于，经过二次双螺杆混料以后纤维的长径比变小，同时又因为处理后的纤维与基体之间的界面结合状态得到改善，纤维对于复合材料断裂伸长率的贡献作用就得到增强，所以复合材料的断裂伸长率有所增加。

### 2.4 复合材料机械性能随纤维含量的变化规律

从图1可以看出，未处理的复合材料的拉伸强度随着纤维含量的增加而逐渐降低。这是由于未处理的纤维表面覆盖蜡质、水溶物等物质，由于其与HDPE基体之间的极性差距，界面相容性比较差，界面黏结不牢固，随着纤维质量分数的增加，纤维与基体之间的界面面积逐渐增加，文冠果果壳纤维/HDPE复合材料的拉伸强度随之降低。

经过硅烷偶联剂处理的复合材料的拉伸强度，随着纤维质量分数的增加，总体的拉伸强度变化趋势是逐渐降低的，当纤维质量分数从15%增加到20%，复合材料的拉伸强度有所回升。纤维质量分数超过20%继续增加时，复合材料的拉伸强度逐渐降低。当纤维质量分数较低(小于15%)时，纤维在基体中分散不均匀，导致复合材料拉伸性能的降低，当纤维质量分数达到一定值(20%)时，由于偶联剂对界面相容性的改善，以及基体与纤维适当的体积比，纤维在基体中的分散逐渐均匀，复合材料的拉伸强度逐渐增加，当纤维质量分数继续增加(大于20%)时，纤维在基体中逐渐发生聚集现象，在拉伸载荷的作用下容易引起应力集中，导致复合材料拉伸性能的下降。

当纤维质量分数小于15%时，硅烷偶联剂处理的复合材料的拉伸强度和未处理的复合材料的拉伸强度相差不多。当纤维质量分数在15%~35%之间，硅烷偶联剂处理的复合材料的拉伸强度高于未处理的复合材料的拉伸强度。纤维质量分数为20%时，两者之间的拉伸强度差值最大。这一结果表明，硅烷偶联剂对复合材料拉伸性能的改善效果，只在一定的纤维含量区间起作用，并在该区间中的某一纤维含量处，增强效果最佳。

如图1所示，硅烷偶联剂处理的复合材料的冲击强度和未处理的复合材料的冲击强度相差不多。并且随着纤维质量分数的增加，冲击强度变化并不明显。这是由于复合材料所能承受的冲击载荷的能量，主要由断裂能和形变能两部分组成，文冠果纤维虽然具有一定的长径比，但属于短纤维。



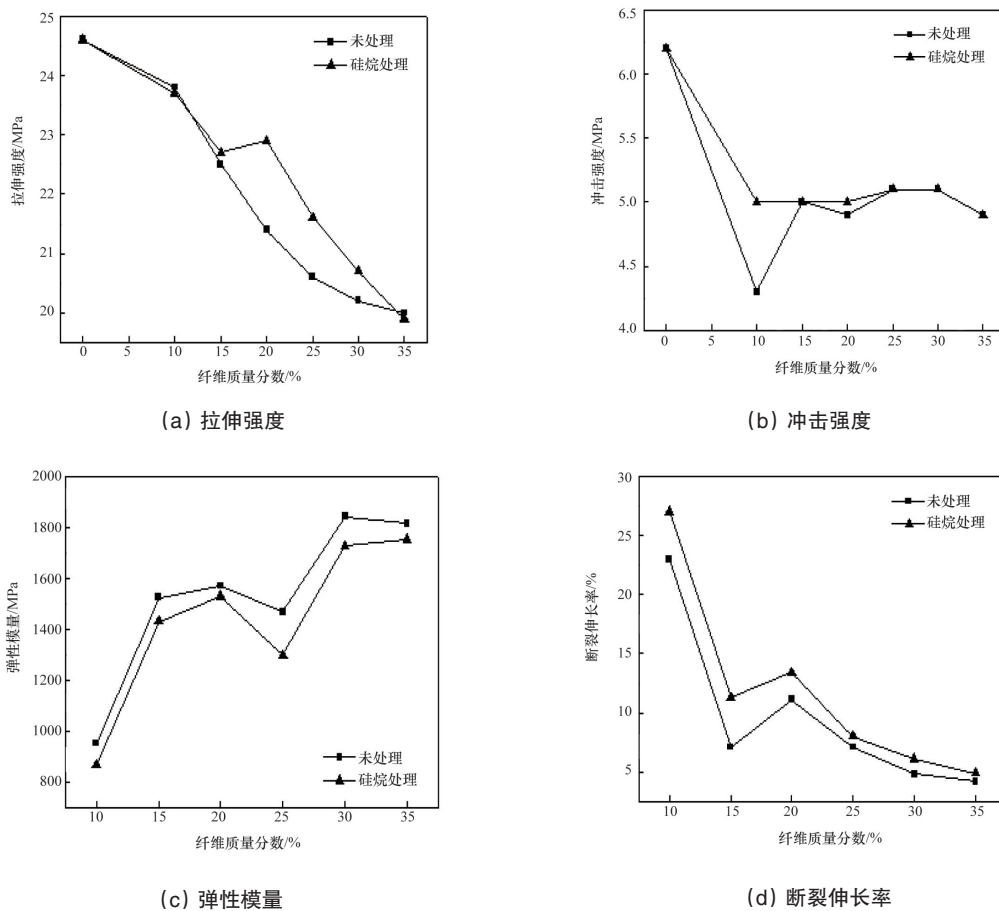


图1 二次挤出的文冠果果壳纤维/HDPE复合材料的机械性能随纤维质量分数变化趋势

Fig. 1 The mechanical properties of the twice extruded XSHF/ HDPE composite with different fiber contents

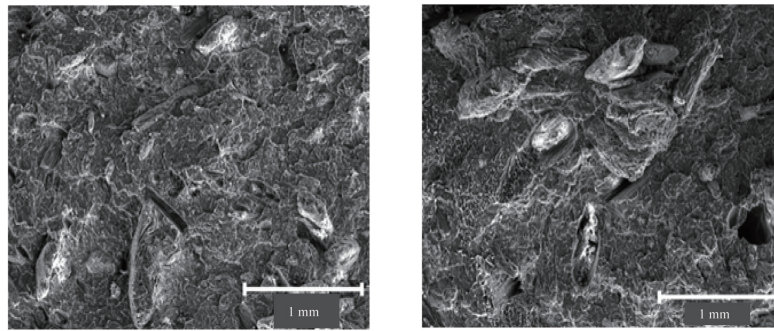
在冲击载荷作用下,这种短纤维的加入,对于断裂的抑制作用较小,而对于形变能的抑制作用较大。而形变能与纤维自身性能和长径比关系密切,经过硅烷偶联剂处理的纤维的组成成分、尺寸与未处理的纤维没有明显差别,所以,由其制备出的复合材料与未处理的复合材料的冲击性能没有明显区别。随着纤维质量分数的增加,纤维在冲击载荷作用下,因其界面的增加,冲击性能逐渐降低;当纤维质量分数达到某一值时,纤维对断裂的抑制作用开始增强,冲击性能随之升高;但是纤维对断裂的作用会随着界面的增加而增强,冲击性能开始降低。随着纤维的继续增加,纤维对断裂的抑制作用不断的增强,到一定程度后又因界面的增加被削弱,所以冲击性能随着纤维增加表现出锯齿状的曲线规律。

未处理的文冠果果壳纤维/HDPE复合材料的弹性模量在纤维质量分数小于20%时,随着纤维质量分数的增加而增加,当纤维质量分数超过20%,弹性模量开始降低,当纤维质量分数达到25%时,弹性模量随着纤维质量分数的增加继续增加。硅烷偶联剂处理的复合材料的弹性模量随着纤维质量分数的增加而变化的趋势,与未处理的复合材料的弹性模量变化趋势类似。

在拉伸过程中,HDPE在拉伸载荷的作用下出现明显的颈缩现象,添加文冠果果壳纤维以后,这种颈缩现象消失。从纤维质量分数15%开始,随着纤维质量分数的增加,复合材料的断裂伸长率逐渐增加,当纤维质量分数为20%时,复合材料的断裂伸长率达到最大值。随着纤维质量分数的继续增加,复合材料的断裂伸长率逐渐降低。硅烷偶联剂处理的复合材料的断裂伸长率随纤维含量的增加而变化的趋势,与未处理的复合材料的弹性模量变化趋势类似。

### 2.5 文冠果果壳纤维/HDPE复合材料断裂机制分析

从图2(a)中可以看出,一次双螺杆混料的文冠果果壳纤维/HDPE复合材料的冲击断口上,纤维在基体中的分布不均匀,发生了团聚现象,这是由纤维的尺寸及纤维与基体之间的极性差别所导致的。断口表面还出现了纤维拔出后留下的孔洞,断口上凸起的纤维端部出现纤维断裂现象。经过二次双螺杆的复合材料冲击断口表面,如图2(b)所示,纤维尺寸明显变小,纤维在基体中的分布相对均匀,断口表面有纤维脱落的痕迹。这种纤维尺寸的降低,纤维分布的均匀,有利于拉伸性能的提高,但是由于纤维与基体之间的界面面积增加,纤维对断裂的抑制作用降低,导致复合材料冲击性能的降低。



(a) 未处理,一次双螺杆

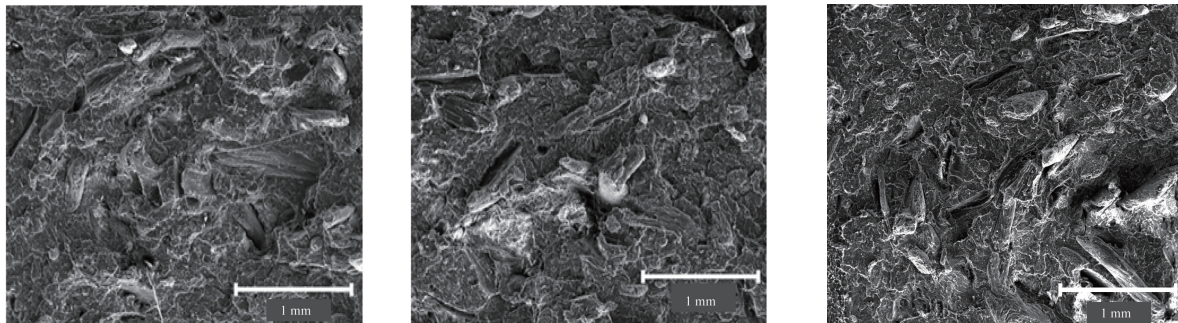
(b) 未处理,二次双螺杆

图2 冲击断口扫描微观形貌

Fig. 2 SEM micromorphology of impact fracture surface

图3为经过处理后的纤维与HDPE分别通过二次双螺杆挤出制粒后制备的复合材料的冲击断口微观形貌。从图中

可以看出,纤维尺寸明显变小,平行于断口分布的纤维,在表面脱落留下痕迹,垂直于断口方向的纤维出现断裂现象。



(a) 碱处理

(b) 硅烷处理

(c) 碱-硅烷处理

图3 二次挤出不同纤维表面处理复合材料的冲击断口扫描微观形貌

Fig. 3 SEM micromorphology of impact fracture surface of composites extruded twice with different fiber treatment

### 3 结论

1) 发展文冠果壳纤维填充聚合物复合材料是拓展能源植物文冠果资源综合利用的途径之一,对促进文冠果生物质绿色能源产业的可持续发展具有重要意义。采用适当的化学方法对文冠果壳纤维进行表面处理,有利于改善纤维与塑料基体的界面相容性,提高复合材料的力学性能。碱处理、硅烷偶联剂处理以及碱-硅烷处理是文冠果壳纤维与HDPE界面改善的有效处理方法。其中硅烷偶联剂对于复合材料拉伸性能的提高效果明显。

2) 熔融共混工艺对复合材料性能也具有重要影响。充分的混合加工能提高纤维在塑料基体中的分散均匀性和润湿性,有助于改善复合材料力学性能。经过二次双螺杆挤出制粒制备的文冠果壳纤维/HDPE复合材料,拉伸强度和断裂伸长率均高于一次双螺杆制备的纤维/HDPE复合材料,其弹性模量和冲击强度则低于一次双螺杆制备的纤维/HDPE复合材料。

#### 参考文献(References)

- [1] 许民,陶红梅,陈磊,等. 偶联剂含量对植物纤维/高密度聚乙烯复合材料力学性能的影响[J]. 东北林业大学学报, 2007, 35(10): 33-34.  
Xu Min, Tao Hongmei, Chen Lei, et al. Effect of coupling agent content

on mechanical properties of plant fiber/HDPE composites[J]. Journal of Northeast Forestry University, 2007, 35(10): 33-34.

- [2] Ku H, Wang H, Pattarachaiyakop N, et al. A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites[J]. Composites Part B-Engineering, 2011, 42(4): 856-873.  
[3] Akil H M, Omar M F, Mazuki A A M, et al. Kenaf fiber reinforced composites: A review[J]. Materials & Design, 2011, 32(8/9): 4107-4121.  
[4] Mohanty A K, Wibowo A, Misra M, et al. Effect of process engineering on the performance of natural fiber reinforced cellulose acetate biocomposites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2004, 35: 363-370.  
[5] Bledzka A K, Letmana M, Viksneb A, et al. A comparison of compounding processes and wood type for wood fibre: PP composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009, 40: 789-797.  
[6] Bledzki A K, Jaskiewicz A, Scherzer D. Mechanical properties of PLA composites with man-made cellulose and abaca fibres[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009, 40(4): 404-412.  
[7] Sawpan M A, Pickering K L, Fernyhough A. Effect of various chemical treatments on the fibre structure and tensile properties of industrial hemp fibres[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2011, 42(8): 888-895.  
[8] Siao tong B A C, Tabill G, Panigrahi S A, et al. Extrusion compounding of flax-fiber-reinforced polyethylene composites: Effects of fiber content and extrusion parameters[J]. Journal of Natural Fibers, 2010, 7(4): 289-306.

(责任编辑 刘志远)